

Symrise GmbH & Co. KG
Mühlenfeldstraße 1, 37603 Holzminden

Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol als Riechstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol, die Verbindung enthaltende Riechstoffkompositionen und parfümierte Artikel sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Riechstoffkomposition mit der Verbindung.

- 5 Trotz einer Vielzahl bereits vorhandener Riechstoffe besteht in der Parfümindustrie auch weiterhin ein genereller Bedarf an neuen Riechstoffen, die über Ihre primären, nämlich geruchlichen Eigenschaften hinaus zusätzliche positive Sekundäreigenschaften besitzen, wie z.B. eine höhere Stabilität unter bestimmten
- 10 Anwendungsbedingungen, eine höhere Ausgiebigkeit, ein besseres Haftungsvermögen oder aber auch bessere dermatologische und toxikologische Resultate gegenüber vergleichbaren Riechstoffen.

BEST AVAILABLE COPY

- 2 -

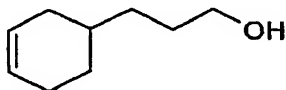
Gerade in der jüngsten Vergangenheit wurden bezüglich der zuletzt genannten Eigenschaften zunehmend Bedenken gegenüber einigen häufig eingesetzten Riechstoffe geäußert. Es ist zu erwarten, dass deren Einsatz zukünftig limitiert wird oder auf den Einsatz gänzlich verzichtet werden muss. Ein solcher Riechstoff ist z.B. Zimtaldehyd, der, wie sein Name schon sagt, sich durch einen ausgeprägten Zimtgeruch auszeichnet.

Es besteht daher in der Parfümindustrie ein Bedarf an weiteren Riechstoffen, die sich zur Herstellung von Riechstoffkompositionen oder parfümierten Artikeln eignen. Insbesondere besteht ein Bedarf an Riechstoffen mit Zimtcharakter, die in der Lage sind, in Riechstoff-, insbesondere Parfümkompositionen einen zimtartige Geruchsnote zu erzeugen. Die Riechstoffe sollen insbesondere keine negativen toxikologischen Eigenschaften haben.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die erfindungsgemäße Verwendung nach Anspruch 1, die Riechstoffkomposition oder den parfümierten Artikel nach Anspruch 4 und das Herstellungsverfahren für eine Riechstoffkomposition nach Anspruch 8 gelöst.

Der Erfindung liegt u.a. die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass sich die Verbindung 3-Cyclohexenyl-1-propanol als Riechstoff eignet. Der Riechstoff kann als R-konfiguriertes Enantiomer, S-konfiguriertes Enantiomer oder beliebiges Gemisch der beiden Enantiomeren, insbesondere als Racemat, vorliegen.

Die Strukturformel von 3-Cyclohexenyl-1-propanol (IUPAC: Cyclohex-3-enylpropan-1-ol) ist nachfolgend wiedergegeben:



Die Verbindung ist an sich aus der Literatur bekannt:

J. Org. Chem. 1968, 33(7), 2991-2993 beschreibt die Synthese von 3-Cyclohexenyl-1-propanol ausgehend von 3-Cyclohexenylcarbinylchlorid durch Grignard-Reaktion mit Ethylenoxid.

- 5 In Synthesis 1976, 6, 391-393 wird u.a. am Beispiel von 3-Cyclohexenyl-1-propanol eine neuartige Synthese von primären Alkoholen unter Aktivierung einer Cyanogruppe beschrieben.

- In J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 4, 233-234 wird über eine neue Synthese von 3-Cyclohexenyl-1-propanol durch reduktive
10 Carbonylierung von Alkenen mit zwitterionischen Rhodium-Komplexen als Katalysatoren berichtet.

In allen Publikationen wird nichts über die olfaktorischen Eigenschaften von 3-Cyclohexenyl-1-propanol ausgesagt.

- Es wurden nun gefunden, dass sich 3-Cyclohexenyl-1-propanol
15 hervorragend zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit einer oder mehreren der Noten hydrozimmtalkohol-artig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig und/oder eines Nachgeruchs mit einer oder mehreren der Noten rosig, fruchtig, damascenon-artig eignet.

- Besonders eignet sich 3-Cyclohexenyl-1-propanol zum Vermitteln,
20 Modifizieren und/oder Verstärken einer zimtartigen Geruchsnote. Die Tatsache, dass diese Verbindung einen ausdrucksstarken zimtartigen Geruch aufweist ist besonders überraschend, da es sich nicht - wie bei den gängigen Riechstoffen mit zimtartiger Geruchsnote - um einen aromatischen Aldehyd, sondern um einen alicyclischen Alkohol handelt.
25 Üblicherweise führt ein Wechsel der Funktionalitäten auch bei sonst strukturell ähnlichen Verbindungen zu deutlich unterschiedlichen olfaktorischen Eigenschaften. Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt

- 4 -

exemplarisch ausgewählte Duftbeschreibungen strukturell ähnlicher alicyclischer Alkohole und bekannter Aldehyde (Quelle: S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common
 5 Fragrance and Flavor Materials, 4rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001). Wie ersichtlich zeigt keiner der Alkohole eine zimtartige Geruchsnote. Dagegen ist eine solche Geruchsnote typisch für aromatische Aldehyde. Somit war es besonders überraschend, dass der erfindungsgemäße Alkohol eine zimtartige Geruchsnote aufweist.

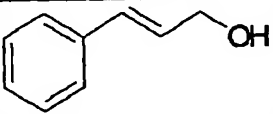
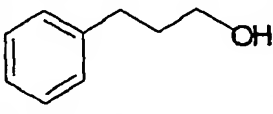
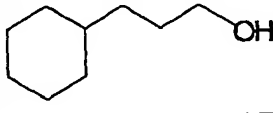
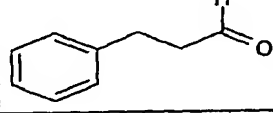
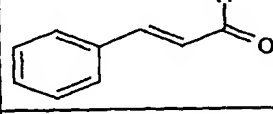
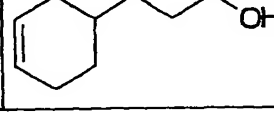
<u>Name</u>	<u>Struktur</u>	<u>Geruchsbeschreibung</u>
Zimtalkohol		süß, balsamisch, blumig, Hyacinthe, Rosen-Aspekte
Dihydrozimtalkohol		süß, balsamisch, Hyacinthe, blumig, warm und mild
Cyclohexylpropanol		sehr mild, süß, balsamisch, blumig, weniger blumig als Hydrozimtalkohol, keine Rosen-Aspekte
Dihydrozimtaldehyd		Hyacinthe, erdig, warm, Kirsche, Zimt, Pflaume
Zimtaldehyd		Zimt, würzig, aromatisch, Nelke, süß, Cassia
Cyclohexenylpropanol		Hydrozimtalkohol, pilzig, Heu, balsamisch, Rosalva, rosig, Phenylethylalkohol, Zimt, Styrax, süß, blumig

Tabelle 1

10 Erfindungsgemäß enthält weiterhin eine Riechstoffkomposition oder ein parfümierter Artikel 3-Cyclohexenyl-1-propanol. Die olfaktorischen Eigenschaften, stofflichen Eigenschaften, wie Löslichkeit in gängigen

- 5 -

kosmetischen Lösungsmitteln, Kompatibilität mit den gängigen weiteren Bestandteilen derartiger Produkte, etc., sowie die toxikologische Unbedenklichkeit der Verbindung unterstreichen die besondere Eignung der Verbindung für die genannten Einsatzzwecke.

- 5 Besonders bevorzugt sind Riechstoffkompositionen oder parfümierte Artikel, die eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol enthalten, die ausreicht, um eine zimtartige Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.

- 10 Ferner ist bevorzugt, wenn eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol in Riechstoffkompositionen oder parfümierte Artikel enthalten ist, die ausreicht, um eine oder mehrere der Geruchsnoten hydrozimmtalkoholartig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig und/oder eine oder mehrere der Nachgeruchsnoten rosig, fruchtig, damascenon-artig zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.

- 15 Eine Riechstoffkomposition wird erfindungsgemäß hergestellt, indem 3-Cyclohexenyl-1-propanol mit üblichen weiteren Bestandteile einer Riechstoffkomposition vermischt wird, wobei das 3-Cyclohexenyl-1-propanol in einer Menge eingesetzt wird, die ausreicht, um der Riechstoffkomposition eine Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren
20 und/oder zu verstärken. Dabei werden insbesondere zimtartige Geruchsnoten in vielfältigen Parfümkompositionen eingesetzt, z.B. auch in Blumenduft-Themen. Das untenstehende Beispiel eines „Weißblüten“-Duftthemas demonstriert in anschaulicher Weise den olfaktorischen Effekt von 3-Cyclohexenyl-1-propanol.

- 25 3-Cyclohexenyl-1-propanol eignet sich wegen seiner olfaktorischen Eigenschaften vorzüglich für den Einsatz in Parfümkompositionen. Die Verbindung kann dabei als Einzelstoff oder einer Vielzahl weiterer Riechstoffe kombiniert in einer zahlreichen Produkten verwendet werden. Besonders vorteilhaft lässt sich die Verbindung mit anderen

Riechstoffen in verschiedenen, unterschiedlichen Mengenverhältnissen zu neuartigen Parfümkompositionen kombinieren.

Beispiele für Riechstoffe, mit denen der erfindungsgemäße Alkohol vorteilhaft kombiniert werden können, finden sich z.B. in S. Arctander, 5 Perfume and Flavor Chemicals, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001. Im einzelnen seien genannt:

Extrakte aus natürlichen Rohstoffen wie Etherische Öle, Concretes, 10 Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z. B.

Ambratinktur; Amyrisöl; Angelicasamenöl; Angelicawurzelöl; Anisöl; Baldrianöl; Basilikumöl; Baummoos -Absolue; Bayöl; Beifußöl; Benzoeresin; Bergamotteöl; Bienenwachs-Absolue; Birkenteeröl; Bittermandelöl; Bohnenkrautöl; Buccoblätteröl; Cabreuvaöl; Cadeöl; 15 Calmusöl; Campheröl; Canangaöl; Cardamomenöl; Cascarillaöl; Cassiaöl; Cassie-Absolue; Castoreum-absolue; Cedernblätteröl; Cedernholzöl; Cistusöl; Citronellöl; Citronenöl; Copaivabalsam; Copaivabalsamöl; Corianderöl; Costuswurzelöl; Cuminöl; Cypressenöl; Davanaöl; Dillkrautöl; Dillsamenöl; Eau de brouts-Absolue; Eichenmoos- 20 Absolue; Elemiöl; Estragonöl; Eucalyptus-citriodora-Öl; Eucalyptusöl; Fenchelöl ; Fichtennadelöl; Galbanumöl; Galbanumresin; Geraniumöl; Grapefruitöl; Guajakholzöl; Gurjunbalsam; Gurjunbalsamöl; Helichrysum-Absolue; Helichrysumöl; Ingweröl; Iriswurzel-Absolue; Iriswurzelöl; Jasmin-Absolue; Kalmusöl; Kamillenöl blau; Kamillenöl 25 römisch; Karottensamenöl; Kaskarillaöl; Kiefernadelöl; Krauseminzöl; Kümmelöl; Labdanumöl; Labdanum-Absolue; Labdanumresin; Lavandin-Absolue; Lavandinöl ; Lavendel-Absolue; Lavendelöl; Lemongrasöl; Liebstocköl; Limetteöl destilliert; Limetteöl gepreßt; Linaloeöl; Litsea-cubeba-Öl; Lorbeerblätteröl; Macisöl; Majoranöl; Mandarinenöl; 30 Massoirindenöl; Mimosa-Absolue; Moschuskörneröl; Moschustinktur;

- 7 -

Muskateller-Salbei-Öl; Muskatnußöl; Myrrhen-Absolue; Myrrhenöl; Myrtenöl; Nelkenblätteröl; Nelkenblütenöl; Neroliöl; Olibanum-Absolue; Olibanumöl; Opopanaxöl; Orangenblüten-Absolue; Orangenöl; Origanumöl; Palmarosaöl; Patchouliöl; Perillaöl; Perubalsamöl;
 5 Petersilienblätteröl; Petersiliensamenöl; Petitgrainöl; Pfefferminzöl; Pfefferöl; Pimentöl; Pineöl; Poleyöl; Rosen-Absolue; Rosenholzöl; Rosenöl; Rosmarinöl; Salbeiöl dalmatinisch; Salbeiöl spanisch; Sandelholzöl; Selleriesamenöl; Spiklavendelöl; Sternanisöl; Styraxöl; Tagetesöl; Tannennadelöl; Tea-tree-Öl; Terpentinöl; Thymianöl;
 10 Tolubalsam; Tonka-Absolue; Tuberosen-Absolue; Vanilleextrakt; Veilchenblätter-Absolue; Verbenaöl; Vetiveröl; Wacholderbeeröl; Weinhefenöl; Wermutöl; Wintergrünöl; Ylangöl; Ysopöl; Zibet-Absolue; Zimtblätteröl; Zimtrindenöl sowie Fraktionen davon, bzw. daraus isolierten Inhaltsstoffen;

15 **Einzel-Riechstoffe** aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 3-Caren; α -Pinen; β -Pinen; α -Terpinen; γ -Terpinen; p-Cymol; Bisabolen; Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen; Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien; Styrol; Diphenylmethan;

20 der aliphatischen Alkohole wie z.B. Hexanol; Octanol; 3-Octanol; 2,6-Dimethylheptanol; 2-Methyl-2-heptanol; 2-Methyl-2-octanol; (E)-2-Hexenol; (E)- und (Z)-3-Hexenol; 1-Octen-3-ol; Gemisch von 3,4,5,6,6-Pentamethyl-3/4-hepten-2-ol und 3,5,6,6-Tetramethyl-4-methyleneheptan-2-ol; (E,Z)-2,6-Nonadienol; 3,7-Dimethyl-7-methoxyoctan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-decen-5-ol;
 25

der aliphatischen Aldehyde und deren Acetale wie z.B. Hexanal; Heptanal; Octanal; Nonanal; Decanal; Undecanal; Dodecanal; Tridecanal; 2-Methyloctanal; 2-Methylnonanal; (E)-2-Hexenal; (Z)-4-Heptenal; 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 10-Undecenal; (E)-4-Decenal; 2-Dodecenal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; 2,6,10-Trimethyl-5,9-

30

- 8 -

undecadienal; Heptanaldiethylacetal; 1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen; Citronellyloxyacetaldehyd; 1-(1-Methoxy-propoxy)-(E/Z)-3-hexen;

der aliphatischen Ketone und deren Oxime wie z.B. 2-Heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 2-Nonanon; 5-Methyl-3-heptanon ; 5-Methyl-3-heptanonoxim; 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on; 6-Methyl-5-hepten-2-on;

der aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen wie z.B. 3-Methylthiohexanol; 3-Methylthiohexylacetat; 3-Mercaptohexanol; 3-Mercaptohexylacetat; 3-Mercaptohexylbutyrat; 3-Acetylthiohexylacetat; 1-Menthen-8-thiol;

der aliphatischen Nitrile wie z.B. 2-Nonensäurenitril; 2-Undecensäurenitril; 2-Tridecensäurenitril; 3,12-Tridecadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-säurenitril; 3,7-Dimethyl-6-octensäurenitril;

der Ester von aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. (E)- und (Z)-3-Hexenylformiat; Ethylacetoacetat; Isoamylacetat; Hexylacetat; 3,5,5-Trimethylhexylacetat; 3-Methyl-2-butenylacetat; (E)-2-Hexenylacetat; (E)- und (Z)-3-Hexenylacetat; Octylacetat; 3-Octylacetat; 1-Octen-3-ylacetat; Ethylbutyrat; Butylbutyrat, ; Isoamylbutyrat; Hexylbutyrat; (E)- und (Z)-3-Hexenyl-isobutyrat; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allylheptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat; Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamyloxyacetat; Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat; 4-Methyl-2-pentyl-crotonat;

der acyclischen Terpenalkohole wie z. B. Citronellol; Geraniol; Nerol; Linalool; Lavadulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; Tetrahydrogeraniol; 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyloctan-2-ol; 2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol; 2,6-Dimethyl-3,5-octadien-2-ol; 3,7-Dimethyl-4,6-octadien-3-ol; 3,7-

- 9 -

Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol 2,6-Dimethyl-2,5,7-octatrien-1-ol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate und 3-Methyl-2-butenate;

- 5 der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B. Geranial; Neral; Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7-Methoxy-3,7-dimethyloctanal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; Geranylacetone; sowie die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranial, Neral, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal;
- 10 der cyclischen Terpenalkohole wie z. B. Menthol; Isopulegol; alpha-Terpineol; Terpinenol-4; Menthan-8-ol; Menthan-1-ol; Menthan-7-ol; Borneol; Isoborneol; Linalooloxid; Nopol; Cedrol; Ambrinol; Vetiverol; Guajol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate
- 15 und 3-Methyl-2-butenate;

- der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B. Menthon; Isomenthon ; 8-Mercaptomenthan-3-on ; Carvon; Campher; Fenchon; alpha-Ionon; beta-Ionon; alpha-n-Methylionon; beta-n-Methylionon; alpha-Isomethylionon; beta-Isomethylionon; alpha-Iron; alpha-
- 20 Damascon; beta-Damascon; beta-Damasconenon; delta-Damascon; gamma-Damascon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on; 1,3,4,6,7,8a-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-methanonaphthalen-8(5H)-on; 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; Nootkaton ; Dihydronootkaton ; 4,6,8-Megastigmatrien-
 - 25 3-on; alpha-Sinensal ; beta-Sinensal ; acetyliertes Cedernholzöl (Methylcedrylketon);

der cyclischen Alkohole wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanol ; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-

- 10 -

Z2,Z5,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol;

der cycloaliphatischen Alkohole wie z.B. alpha,3,3-Trimethylcyclohexylmethanol; 1-(4-Isopropylcyclohexyl)ethanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)butanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-pentan-2-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 3,3-Dimethyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol;

der cyclischen und cycloaliphatischen Ether wie z.B. Cineol; Cedrylmethylether; Cyclododecylmethylether; 1,1-Dimethoxycyclododecan; (Ethoxymethoxy)cyclododecan; alpha-Cedrenepoxid; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 3a-Ethyl-6,6,9a-trimethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 1,5,9-Trimethyl-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien; Rosenoxid; 2-(2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-methyl-5-(1-methylpropyl)-1,3-dioxan;

der cyclischen und makrocyclischen Ketone wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanon; 2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopentanon; 2-Heptylcyclopentanon; 2-Pentylcyclopentanon; 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-cis-2-penten-1-yl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-4-cyclopentadecenon; 3-Methyl-5-cyclopentadecenon; 3-Methylcyclopentadecanon; 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon; 4-tert.-Pentylcyclohexanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 8-Cyclohexadecen-1-on; 9-Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon; Cyclohexadecanon;

- 11 -

der cycloaliphatischen Aldehyde wie z.B. 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 2-Methyl-4-(2,2,6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd; 4-(4-Methyl-3-penten-1-yl)-3-cyclohexencarbaldehyd;

- 5 der cycloaliphatischen Ketone wie z. B. 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 2,2-Dimethyl-1-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-1-propanon; 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4-penten-1-on; 2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphtalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-
10 dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton;

- der Ester cyclischer Alkohole wie z.B. 2-tert-Butylcyclohexylacetat; 4-tert-Butylcyclohexylacetat; 2-tert-Pentylcyclohexylacetat; 4-tert-Pentylcyclohexylacetat; 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat; Decahydro-2-naphthylacetat; 2-Cyclopentylcyclopentylcrotonat; 3-Pentyltetrahydro-2H-
15 pyran-4-ylacetat; Decahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2-naphthylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylpropionat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylisobutyrat; 4,7-Methanooctahydro-5, bzw. 6-indenylacetat;

- 20 der Ester cycloaliphatischer Alkohole wie z.B. 1-Cyclohexylethylcrotonat;;

- der Ester cycloaliphatischer Carbonsäuren wie z. B. Allyl-3-cyclohexylpropionat; Allylcyclohexyloxyacetat; cis- und trans-Methyldihydrojasmonat; cis- und trans-Methyljasmonat; Methyl-2-hexyl-
25 3-oxocyclopentancarboxylat; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat;

- 12 -

der araliphatischen Alkohole wie z.B. Benzylalkohol; 1-Phenylethylalkohol; 2-Phenylethylalkohol; 3-Phenylpropanol; 2-Phenylpropanol; 2-Phenoxyethanol; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol; 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanol; 1,1-Dimethyl-2-phenylethylalkohol; 1,1-Dimethyl-3-phenylpropanol; 1-Ethyl-1-methyl-3-phenylpropanol; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Phenyl-2-propen-1-ol; 4-Methoxybenzylalkohol; 1-(4-Isopropylphenyl)ethanol;

der Ester von araliphatischen Alkoholen und aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. Benzylacetat; Benzylpropionat; Benzylisobutyrat; Benzylisovalerianat; 2-Phenylethylacetat; 2-Phenylethylpropionat; 2-Phenylethylisobutyrat; 2-Phenylethylisovalerianat; 1-Phenylethylacetat; alpha-Trichlormethylbenzylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylbutyrat; Cinnamylacetat; 2-Phenoxyethylisobutyrat; 4-Methoxybenzylacetat;

der araliphatischen Ether wie z.B. 2-Phenylethylmethylether; 2-Phenylethylisoamylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether; Phenylacetaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehyddiethylacetal; Hydratropaaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehydglycerinacetal; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin;

der aromatischen und araliphatischen Aldehyde wie z. B. Benzaldehyd; Phenylacetaldehyd; 3-Phenylpropanal; Hydratropaaldehyd; 4-Methylbenzaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd; 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal; 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-isobutylphenyl)propanal; 3-(4-tert.-Butylphenyl)propanal; Zimtaldehyd; alpha-Butylzimtaldehyd; alpha-Amylzimtaldehyd; alpha-Hexylzimtaldehyd; 3-Methyl-5-phenylpentanal; 4-Methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd; 3,4-

- 13 -

Methylenedioxybenzaldehyd; 3,4-Dimethoxybenzaldehyd; 2-Methyl-3-(4-methoxyphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-methylenedioxyphenyl)propanal;

der aromatischen und araliphatischen Ketone wie z.B. Acetophenon; 4-Methylacetophenon; 4-Methoxyacetophenon; 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylacetophenon; 4-Phenyl-2-butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon; 1-(2-Naphthalenyl)ethanon; 2-Benzofuranylethanon; (3-Methyl-2-benzofuranyl)ethanon; Benzophenon; 1,1,2,3,3,6-Hexamethyl-5-indanylmethylketon; 6-tert.-Butyl-1,1-dimethyl-4-indanylmethylketon; 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methylethyl)-1H-5-indenyl]ethanon; 5',6',7',8'-Tetrahydro-3',5',5',6',8',8'-hexamethyl-2-acetonaphthon;

der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. Benzoesäure; Phenylelessigsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzyl-benzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat; Phenylethyl-phenylacetat; Methylcinnamat; Ethylcinnamat; Benzylcinnamat; Phenylethylcinnamat; Cinnamylcinnamat; Allylphenoxyacetat; Methylsalicylat; Isoamylsalicylat; Hexylsalicylat; Cyclohexylsalicylat; Cis-3-Hexenylsalicylat; Benzylsalicylat; Phenylethylsalicylat; Methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoat; Ethyl-3-phenylglycidat; Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidat;

der stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen wie z.B. 2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol; 3,5-Dinitro-2,6-dimethyl-4-tert.-butylacetophenon; Zimtsäurenitril; 3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäurenitril; 3-Methyl-5-phenylpentensäurenitril; Methylantranilat; Methyl-N-methylantranilat; Schiff'sche Basen von Methylantranilat mit 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal oder 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 6-Isopropylchinolin; 6-Isobutylchinolin; 6-sec.-Butylchinolin; 2-(3-Phenylpropyl)pyridin; Indol; Skatol; 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin; 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin;

- 14 -

der Phenole, Phenylether und Phenylester wie z.B. Estragol; Anethol; Eugenol; Eugenylmethylether; Isoeugenol; Isoeugenylmethylether; Thymol; Carvacrol; Diphenylether; beta-Naphthylmethylether; beta-Naphthylethylether; beta-Naphthylisobutylether; 1,4-Dimethoxybenzol;
 5 Eugenylacetat; 2-Methoxy-4-methylphenol; 2-Ethoxy-5-(1-propenyl)phenol; p-Kresylphenylacetat;

der heterocyclischen Verbindungen wie z.B. 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-on; 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-2H-furan-3-on; 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on; 2-Ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on;

10 der Lactone wie z.B. 1,4-Octanolid; 3-Methyl-1,4-octanolid; 1,4-Nonanolid; 1,4-Decanolid; 8-Decen-1,4-olid; 1,4-Undecanolid; 1,4-Dodecanolid; 1,5-Decanolid; 1,5-Dodecanolid; 4-Methyl-1,4-decanolid; 1,15-Pentadecanolid; cis- und trans-11-Pentadecen-1,15-olid; cis- und trans-12-Pentadecen-1,15-olid; 1,16-Hexadecanolid; 9-Hexadecen-1,16-olid;
 15 10-Oxa-1,16-hexadecanolid; 11-Oxa-1,16-hexadecanolid; 12-Oxa-1,16-hexadecanolid; Ethylen-1,12-dodecandioat; Ethylen-1,13-tridecandioat; Cumarin; 2,3-Dihydrocumarin; Octahydrocumarin.

In Parfümkompositionen beträgt die eingesetzte Menge des erfindungsgemäßen Alkohols 0,01 bis 99,9 Gew.%, vorzugsweise 0,1
 20 bis 90 Gew.% und besonders bevorzugt 0,5 bis 70 Gew.%, bezogen auf die gesamte Parfümöl-Komposition.

Nachfolgend wird die Erfindung in einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Parfümkomposition mit 3-Cyclohexenyl-1-propanol

Allylcyclohexylpropionat	3,00
Amylsalicylate	2,00
Benzylacetate	64,00
Citral 10%DPG	2,00
Citronellol inactive	122,00

- 15 -

Cyclamenaldehyde	9,00
Dihydromyrcenol	3,00
Dimethylbenzylcarbinylacetat	3,00
Ethylsalicylat 10%DPG	2,00
Eugenol	3,00
Indoflor 10 %DPG ¹⁾	16,00
Galaxolide 50%DEP ²⁾	164,00
Geraniol synth.	34,00
Dihydromethyljasmonate	6,00
Heliotropin	4,00
Hexylzimtaldehyd	121,00
2,4-Dimethyl-3-cyclohexene-1-carbaldehyde	3,00
Hydroxycitronellal	42,00
Indol	6,00
Isobutylsalicylat	1,00
Lavandinöl	6,00
Lemonöl	2,00
Acetylcedren	9,00
Lilial ³⁾	190,00
Linalool synth.	32,00
Linalylacetat synth.	8,00
Methylantranilat 10%DPG	4,00
Nerol	8,00
Orangenöl	6,00
Phantolide ⁴⁾	4,00
Phenylacetaldehyddimethylacetal	6,00
Phenylethylalkohol	74,00
Rosatol 10%DPG	6,00
Sandelholzöl	3,00
Sandranol ⁵⁾	16,00
Skatol 1%DPG	2,00
Tonalid ⁶⁾	2,00
Trifernal ⁷⁾	2,00
3-Cyclohexenyl-1-propanol	10,00
Gesamt	1000,00

1) Handelsname der Fa. Symrise, Holzminden, D

2) Handelsname der Fa. IFF, New Jersey, US

3) Handelsname der Fa. Givaudan, Zürich, CH

5 4),6) Handelsname der Fa. Pfw, Barneveld, NL

5) Handelsname der Fa. Symrise, Holzminden, D

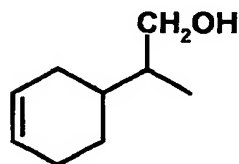
7) Handelsname der Fa. Firmenich, Genf, CH

Geruchsbeschreibung der Parfümkomposition: blumig, Maiglöckchen,
 10 sehr natürlich, sehr weich, Iris.

- 16 -

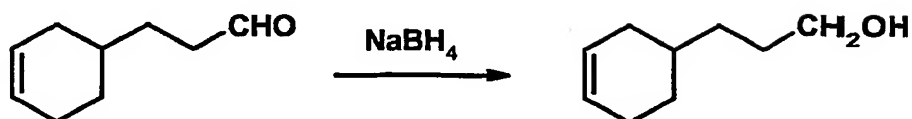
Nach Meinung der Parfümeure erwacht diese Riechstoffkomposition dadurch zu neuem Leben. Der Eindruck von Blumigkeit wird erheblich verstärkt. 3-Cyclohexenyl-1-propanol fügt sich gut in die Komposition ein und kombiniert gleichzeitig die animalischen Aspekte wie z.B. Indol
5 hervorragend mit den blumigen Noten. Es verleiht der Komposition einen gewissen Glanz, rundet sie ab und verleiht ihr Natürlichkeit. Außerdem besitzt 3-Cyclohexenyl-1-propanol eine starke fixierende Wirkung.

Die Verbindung 3-Cyclohexenyl-1-propanol lässt sich in an sich
10 bekannter Weise aus dem kommerziell erhältlichen Hydroformylierungsprodukt des Vinylcyclohexens herstellen. Je nach Hydroformylierungsbedingungen kann das Hydroformylierungsprodukt auch den isomeren verzweigten Aldehyd (meist etwa 3-5 Gew.-%) enthalten. Der aus dem isomeren verzweigten Aldehyd durch Reduktion
15 entstehende Alkohol der Formel



weist in aufgereingter Form (Reinheit >95 Gew.-%) einen blumigen, rosigen und fettigen Geruch auf, dieser Alkohol stört in den genannten geringen prozentualen Anteilen das sensorische Profil des 3-
20 Cyclohexenyl-1-propanols jedoch nicht.

- 17 -

Darstellung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol

69 g (0,5 mol) 3-Cyclohexenyl-1-propanal - ein kommerziell erhältliches Hydroformylierungsprodukt von Vinylcyclohexen - wurden in 150 ml
5 Methanol vorgelegt. Anschließend wurde eine Lösung aus 9 g (0,24 mol) Natriumborhydrid und 0,094 g 50%ige Natronlauge in 25 g Wasser so zugetropft, dass die Innentemperatur 30°C nicht überschritt. Es wurde weitere 2 h bei 20°C gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel weitgehend abgezogen. Der Rückstand wurde mit 20 ml Wasser
10 versetzt und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 63 g (90 %) und Sdp.: 105°C / 5 mbar

Spektroskopische Daten von 3-Cyclohexenyl-1-propanol:

15 ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, TMS= 0 ppm): δ = 5,65 (s, 2 H); 3,6 (t, 2 H, J= 6 Hz); 3,42 (s, 1 H); 2,0 – 2,15 (m, 3 H); 1,5 – 1,8 (m, 5 H); 1,18 – 1,28 (m, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 25,26; 28,91; 30,02; 31, 86; 32,68; 33,36; 62,68; 126,22; 126,71.

20 MS (m/e, %): 140 (M,10); 122 (15); 107(15); 96 (15); 94 (50); 93 (45); 81 (55); 80 (70); 79 (100); 67 (25).

Patentansprüche

1. Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol als Riechstoff.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 3-Cyclohexenyl-1-propanol zum Vermitteln, Modifizieren und/oder
5 Verstärken einer zimtartigen Geruchsnote dient.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 3-Cyclohexenyl-1-propanol zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit einer oder mehreren der Noten
Hydrozimmtalkohol-artig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig
10 und/oder eines Nachgeruchs mit einer oder mehreren der Noten rosig, fruchtig, Damascenon-artig dient.
4. Riechstoffkomposition oder parfümierter Artikel enthaltend 3-Cyclohexenyl-1-propanol.
5. Riechstoffkomposition oder parfümierter Artikel nach Anspruch 4,
15 enthaltend eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol, die ausreicht, um eine zimtartige Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.
6. Riechstoffkomposition oder parfümierter Artikel nach Anspruch 4, enthaltend eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol, die ausreicht, um
20 eine oder mehrere der Geruchsnoten Hydrozimmtalkohol-artig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig und/oder eine oder mehrere der Nachgeruchsnoten rosig, fruchtig, Damascenon-artig zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.
7. Riechstoffkomposition nach einem oder mehreren der Ansprüche 4
25 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Riechstoffkompositionen eine Parfümöl-Komposition ist und eine eingesetzte Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol 0,01 bis 99,9 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 90

- 19 -

Gew.% und besonders bevorzugt 0,5 bis 70 Gew.%, bezogen auf die gesamte Parfümöl-Komposition, beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung einer Riechstoffkomposition, mit folgendem Schritt:

- 5 - Vermischen von 3-Cyclohexenyl-1-propanol mit üblichen Bestandteilen einer Riechstoffkomposition, wobei das 3-Cyclohexenyl-1-propanol in einer Menge eingesetzt wird, die ausreicht, um den der Riechstoffkomposition eine Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 408 381 A (WESTLAND ROGER D) 29 October 1968 (1968-10-29) column 11, line 41 - line 42	1-8
A	E. N. MARVELL, D. STURMER, R. S. KNUTSON: "Products of Acetolysis of 3-(3-Cyclohexenyl)propyl and 4-(3-Cyclohexenyl)butyl p-Toluenesulfonates" THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 33, no. 7, 1968, pages 2991-2993, XP002313027 cited in the application Scheme I Experimental Section	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2005

Date of mailing of the international search report

21/01/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Diebold, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/052261

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3408381	A	29-10-1968	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/052261

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/46		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	US 3 408 381 A (WESTLAND ROGER D) 29. Oktober 1968 (1968-10-29) Spalte 11, Zeile 41 - Zeile 42	1-8
A	E. N. MARVELL, D. STURMER, R. S. KNUTSON: "Products of Acetolysis of 3-(3-Cyclohexenyl)propyl and 4-(3-Cyclohexenyl)butyl p-Toluenesulfonates" THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 33, Nr. 7, 1968, Seiten 2991-2993, XPO02313027 in der Anmeldung erwähnt Scheme I Experimental Section	1-8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. Januar 2005		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21/01/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Diebold, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052261

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3408381	A	29-10-1968	KEINE

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.